

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年10月11日 (11.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/74918 A1

(51) 国際特許分類: C08F 220/20, G03F 7/027

市東端六町1000番地 三菱化学株式会社 筑波事業所
内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/02490

(22) 国際出願日: 2001年3月27日 (27.03.2001)

(74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.);
〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク
森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

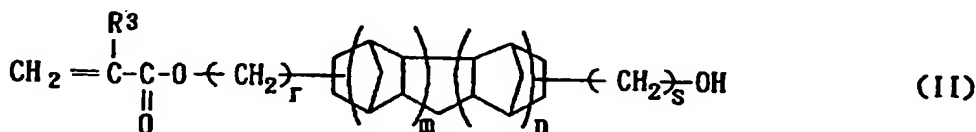
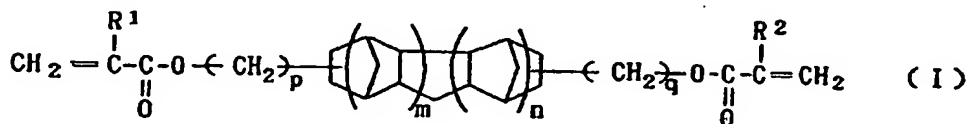
(30) 優先権データ:
特願2000-94716 2000年3月30日 (30.03.2000) JP
特願2000-94717 2000年3月30日 (30.03.2000) JP
特願2000-336117 2000年11月2日 (02.11.2000) JP
特願2000-336118 2000年11月2日 (02.11.2000) JP(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化
学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORA-
TION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二
丁目5番2号 Tokyo (JP).(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 早川 誠一郎
(HAYAKAWA, Seiichirou) [JP/JP]. 江崎 聡 (ESAKI,
Akira) [JP/JP]. 田村 豊 (TAMURA, Yutaka) [JP/JP];
〒300-0332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社 筑波研究所内 Ibaraki (JP). 坂井昭
彦 (SAKAI, Akihiko) [JP/JP]; 〒300-1201 茨城県牛久添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOCURABLE COMPOSITION, CURED OBJECT, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 光硬化性組成物、硬化体及びその製造方法

(57) Abstract: A photocurable composition which comprises the following ingredients (A), (B), and (C) and gives a cured object having improved mechanical strength and retaining intact properties such as low birefringence and heat resistance; and a cured object obtained therefrom. Ingredient (A): a bis(meth)acrylate represented by the general formula (I) 70 to 99 parts by weight (wherein R¹ and R² each represents hydrogen or methyl; m is 1 or 2; n is 0 or 1; and p and q each is 0, 1, or 2); Ingredient (B): a mono(meth)acrylate represented by the general formula (II) 1 to 30 parts by weight (wherein R³ represents hydrogen or methyl; m is 1 or 2; n is 0 or 1; and r and s each is 0, 1, or 2); and Ingredient (C): a mercapto compound having a functionality of at least 2 1 to 10 parts by weight.

[続葉有]

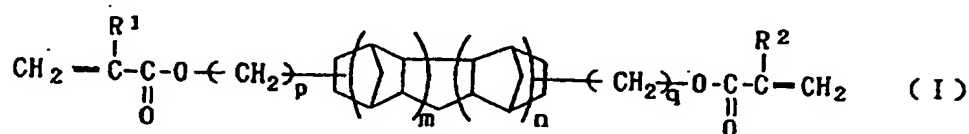
WO 01/74918 A1



(57) 要約:

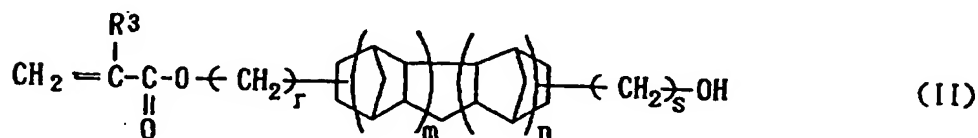
本発明は、低複屈折性、耐熱性等を維持しつつ、機械的強度が改良された硬化生成物が得られる、下記成分 A、B 及び C を含有してなる光硬化性組成物、それを用いた硬化体及びその製造方法に関する。

成分 A : 一般式 (I) のビス (メタ) アクリレート : 70~99 重量部



(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子又はメチル基、 m は 1 又は 2、 n は 0 又は 1、 p 及び q は 0、1 又は 2 を示す)

成分 B : 一般式 (II) のモノ (メタ) アクリレート : 1~30 重量部



(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基、 m は 1 又は 2、 n は 0 又は 1、 r 及び s は 0、1 又は 2 を示す)

成分 C : 少なくとも二官能性のメルカプト化合物 : 1~10 重量部

明 細 書

光硬化性組成物、硬化体及びその製造方法

技術分野

本発明は、光硬化性組成物、それを用いた硬化体及びその製造方法に関する。詳しくは、含脂環骨格ビス（メタ）アクリレート（以下、ビス（メタ）アクリレートと略記することがある）とメルカプト化合物との組合わせに対して更に少量の含脂環骨格モノ（メタ）アクリレート（以下、モノ（メタ）アクリレートと略記することがある）を配合してなる光硬化性組成物、それを共重合させて得られる硬化体及びその製造方法に関する。

背景技術

従来使用されている液晶用表示パネルはガラス板を基板とするものであるが、このようなパネルではガラスの低密度化と機械的強度の向上に関して限界があるため、現在要望されている軽量薄型化に対応できない。また生産性の向上に関しても成形性、加工性の観点から問題点が指摘されており、プラスチックを基板として用いたパネルに注目が集まっている。

しかしながら、プラスチック基板については、液晶表示に適した低複屈折性、耐熱性、機械的強度、吸水率、製品歩留まり等についていろいろな問題点がある。

低複屈折性に関しては、ガラス板の複屈折 $\Delta n \cdot d$ が1 nm以下であるのに対し、プラスチック基板では数 nm以上あるのが現状である。また耐熱性に関しては、ガラス板が200℃以上の液晶表示セル組立工程に耐えるのに対し、プラスチック基板では150℃程度の低温組立工程を採用しても、耐熱性不足から反り等の変形が生じる問題がある。ガラス板では問題にならない吸水率に関しても、プラスチック基板ではセル化工程中の水洗浄の際に寸法変形を引き起こしたり、セル自体が吸湿変形し表示不能を引き起こすという問題がある。

これらの問題点を解決する手段として、例えば特開平9-152510号公報

等には、ビス（メタ）アクリレートと、分子内に二個以上のチオール基を有する多官能メルカプト化合物とを含んでなる組成物を光重合硬化させてなる低複屈折基板が提案されている。しかしながら、1 nm以下の低複屈折性と150℃以上の耐熱性を有してはいるものの、高度に架橋された高分子構造のため、逆に機械強度が低下しプラスチックが本来有する柔軟性や割れにくさが低下している。このため比較的厚みの小さい、例えば0.05～3 mm程度の、プラスチック基板製造の際にシートが破損したり、表示製品落下の際にプラスチック製セルが割れたりして、歩留まりの低下、引いてはコストアップにつながっている。

このため、この機械的強度を改良するべく、前記公報の基板に用いる原料の光硬化性組成物に、例えば熱可塑性樹脂を添加する方法（特開平10-77321号公報）や共重合可能な他の成分を添加する方法（特開平10-25621号、同10-25624号各公報）が提供されている。

しかしながら、これらの改良方法については、重合しない成分或いは重合速度の異なる成分を添加しているために、逆に光硬化性組成物の本来の特性を損い、低複屈折率の増加、耐熱性の低下、吸水率の悪化を引き起こし、歩留まりやコストにも悪影響を及ぼすという問題点がある。

本発明は、光硬化させれば、低複屈折性、耐熱性等の本来の特性を維持しつつ、機械的強度が改良された硬化生成物が得られる光硬化性組成物、それを用いた硬化体及びその製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、特開平9-152510号公報に開示された組成物に更に特定のモノ（メタ）アクリレートを所定量配合することにより、低複屈折性、耐熱性等の本来の特性を損なうことなく、機械的強度を改良し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、高度に架橋した高分子構造の中に、この高分子と構造、諸特性の似通った非架橋成分を取り込むことにより、複屈折の増大や耐熱性の低下、吸水率の悪化を招くことなく、機械強度を改良することができ、その結果、比較的厚みの小

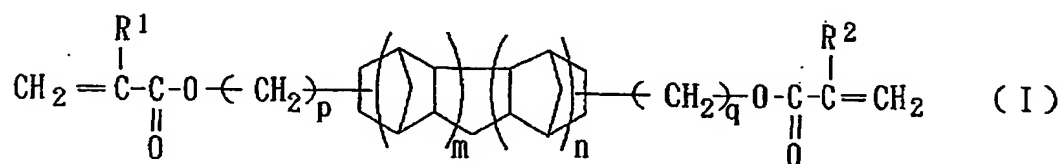
さい、例えば0.05～3mm程度、好ましくは0.1～1.5mm程度のプラスチック基板製造の際のシートの破損を低下できる。

このモノ（メタ）アクリレートは、ビス（メタ）アクリレートを、原料であるジオール体と（メタ）アクリル酸、或いは（メタ）アクリル酸エステルとの反応により製造する際に、前駆体として生成するもので、分子中の片方の末端に（メタ）アクリロイル基を有し、他方の末端に水酸基を有する化合物である。従って反応が100%進行する前段階で反応を停止することにより、目的とするビス（メタ）アクリレートとモノ（メタ）アクリレートの混合物を容易に得ることができる。このモノ（メタ）アクリレートはその化学構造がビス（メタ）アクリレートと類似であるから、重合速度がビス（メタ）アクリレートとほぼ等しく、重合硬化の際に複屈折の増大をもたらすことは無い。また特定のビス（メタ）アクリレートと同様の脂環骨格を有しており、耐熱性や吸水率への影響が少ない。

本発明の要旨は、

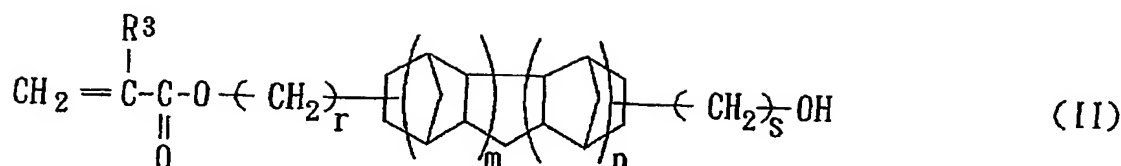
1. 下記成分A、B及びCを含有してなる光硬化性組成物（但し、各成分の割合は、成分Aと成分Bとの合計を100重量部として表す）

成分A：一般式（I）で表される含脂環骨格ビス（メタ）アクリレート：70～99重量部



（式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、mは1又は2を示し、nは0又は1を示し、p及びqは、それぞれ独立して、0、1又は2を示す）

成分B：一般式（II）で表される含脂環骨格モノ（メタ）アクリレート：1～30重量部

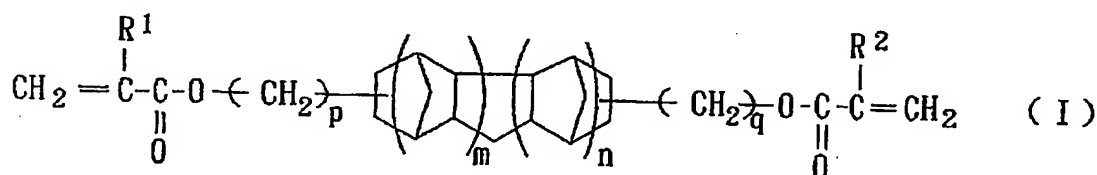


(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 m は 1 又は 2 を示し、 n は 0 又は 1 を示し、 r 及び s は、それぞれ独立して、0、1 又は 2 を示す)

成分 C：少なくとも二官能性のメルカプト化合物：1～10 重量部

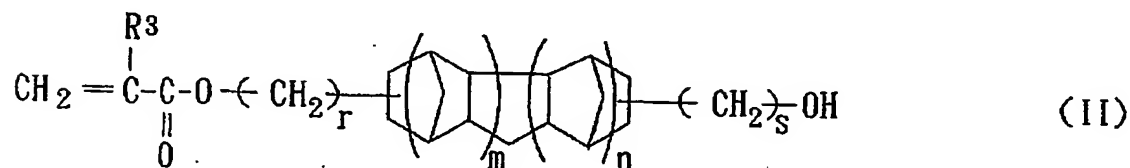
2. 下記成分 A、B 及び C を含有してなる光硬化性組成物（但し、各成分の割合は、成分 A と成分 B との合計を 100 重量部として表す）をラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得られる硬化体

成分 A：一般式 (I) で表される含脂環骨格ビス（メタ）アクリレート：70～99 重量部



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、 m は 1 又は 2 を示し、 n は 0 又は 1 を示し、 p 及び q は、それぞれ独立して 0、1 又は 2 を示す)

成分 B：一般式 (II) で表される含脂環骨格モノ（メタ）アクリレート：1～30 重量部



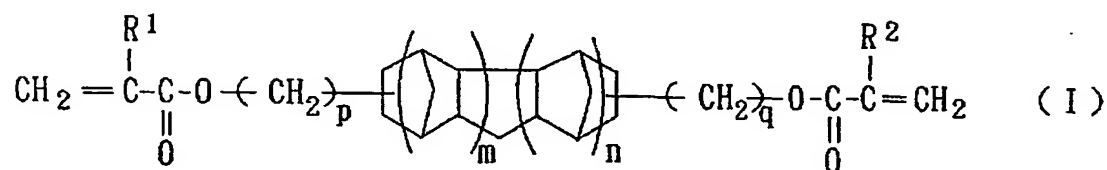
(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 m は 1 又は 2 を示し、 n は 0 又は

1を示し、r及びsは、それぞれ独立して、0、1又は2を示す)

成分C：少なくとも二官能性のメルカプト化合物：1～10重量部

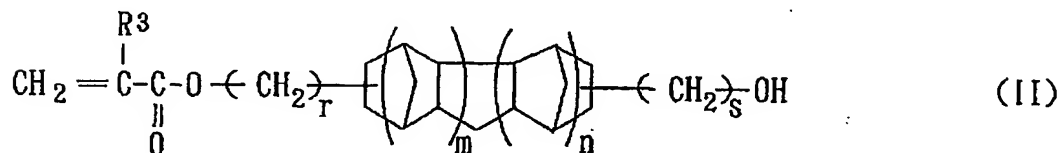
3. 下記成分A、B及びCを含有してなる光硬化性組成物（但し、各成分の割合は、成分Aと成分Bとの合計を100重量部として表す）をラジカル重合開始剤の存在下に共重合させる硬化体の製造方法

成分A：一般式（I）で表される含脂環骨格ビス（メタ）アクリレート：70～99重量部



（式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、mは1又は2を示し、nは0又は1を示し、p及びqは、それぞれ独立して、0、1又は2を示す）

成分B：一般式（II）で表される含脂環骨格モノ（メタ）アクリレート：1～30重量部



（式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、mは1又は2を示し、nは0又は1を示し、r及びsは、それぞれ独立して、0、1又は2を示す）

成分C：少なくとも二官能性のメルカプト化合物：1～10重量部、にある。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のプラスチック積層体の一態様を示す。

図2は、本発明のプラスチック積層体の一態様を示す。

図 3 は、本発明のプラスチック積層体の一態様を示す。

図 4 は、本発明のプラスチック積層体の一態様を示す。

図 5 は、本発明のプラスチック積層体の一態様を示す。

図 6 は、本発明のプラスチック積層体の一態様を示す。

図 7 は、本発明のプラスチック積層体の一態様を示す。

なお、図中の符号、Aは低複屈折板、Bはガスバリア膜、Cは硬化被膜である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

(光硬化性組成物)

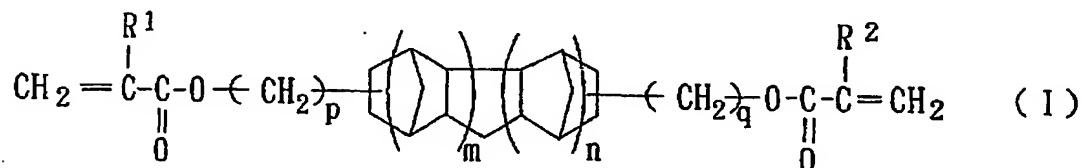
本発明の光硬化性組成物とは、成分 A、B 及び C を含有してなるものである。

ここで、「含有してなる」とは、挙示成分 A、B 及び C の外に、本発明の趣旨を損なわない限り、少量の補助成分を含有しても良いことを意味する。

なお、本発明において、「(メタ) アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを総称し、「(メタ) アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートを総称するものである。

<成分 A：含脂環骨格ビス (メタ) アクリレート>

成分 A は、式 (I) で表される脂環式炭化水素骨格を有するビス (メタ) アクリレート (含脂環骨格ビス (メタ) アクリレート又はビス (メタ) アクリレートと略記することがある) である。



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、m は 1 又は 2 を示し、n は 0 又は 1 を示し、p 及び q は、それぞれ独立して、0、1 又は 2 を示す)

式 (I) の含脂環骨格ビス (メタ) アクリレート の具体例としては、例えばビス (ヒドロキシ) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン=ジアクリレート、ビス (ヒドロキシ) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン=ジメタクリレート、ビス (ヒドロキシ) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン=アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物、ビス (ヒドロキシ) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] ペンタデカン=ジアクリレート、ビス (ヒドロキシ) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] ペンタデカン=ジメタクリレート、ビス (ヒドロキシ) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] ペンタデカン=アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物、ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン=ジアクリレート、ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン=ジメタクリレート、ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン=アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物、ビス (ヒドロキシメチル) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] ペンタデカン=ジアクリレート、ビス (ヒドロキシメチル) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] ペンタデカン=ジメタクリレート、ビス (ヒドロキシメチル) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] ペンタデカン=アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物、ビス (ヒドロキシエチル) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン=ジアクリレート、ビス (ヒドロキシエチル) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン=ジメタクリレート、ビス (ヒドロキシエチル) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン=アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物、ビス (ヒドロキシエチル) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] ペンタデカン=ジアクリレート、ビス (ヒドロキシエチル) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] ペンタデカン=ジメタクリレート、ビス (ヒドロキシエチル) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] ペンタデカン=アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物、等が挙げられる。

これらの中、ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン=ジアクリレート、ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}]

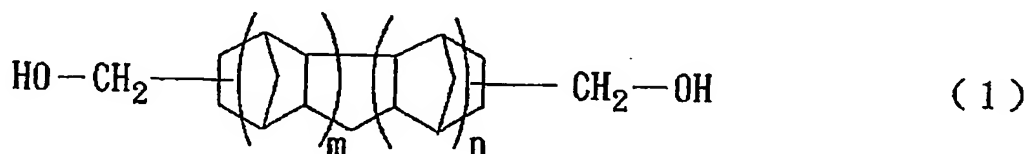
デカン＝ジメタクリレート、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン＝アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物が好ましい。

なお、これらのトリシクロデカン化合物及びペンタシクロデカン化合物は、群内及び／又は群間で二種以上併用しても良い。

本発明の光硬化性組成物中のビス（メタ）アクリレートの割合は、成分Aと成分Bとの合計（以下、「全アクリレート成分」ということがある）100重量部に対して70～99重量部、好ましくは80～98重量部、より好ましくは88～97重量部、特に好ましくは92～96重量部である。

ビス（メタ）アクリレートの製造方法については、特に限定されるものではなく、一般的なエステル合成法（日本化学全編，新実験化学講座，14，有機化合物の合成と反応（II）（丸善，1977年刊）等に準拠して行うことができるが、代表的な製造方法としては、

（i）式（1）で表される含脂環骨格ジオール（以下、式（1）のジオール又はジオールと略記することがある）と（メタ）アクリル酸とのエステル化反応による方法（特開昭62-225508号公報）、



（式中、mは1又は2であり、nは0又は1である）

なお、式（1）の化合物の具体例としては、例えばビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン、ビス（ヒドロキシメチル）ペンタシクロ〔6．5．1．1^{3,6}．0^{2,7}．0^{9,13}〕ペンタデカン等を挙げることができる。これらの中、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロデカンは、「TCDアルコールDM（セラニーズ社商品名）」として市販されている。

（ii）ジオールと（メタ）アクリル酸エステルとのエステル交換反応による方法、

（iii）ジオールと（メタ）アクリル酸ハライドとの反応による方法、等が挙げ

られる。

これらの中、(i) 及び (ii) の方法が実用的であり、好ましい。

(i) のジオールと (メタ) アクリル酸とのエステル化反応は、ジオール 1 モルに対して、通常 2.0 ~ 2.6 モルの (メタ) アクリル酸を用い、触媒として、例えば、硫酸、塩酸、リン酸、ブッ化硼素、P-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、カチオン型イオン交換樹脂等を用い、通常トルエン、ベンゼン、ヘプタン、ヘキサン等の溶媒の存在下、反応により生成する水を留去しながら行う。また、(ii) のジオールと (メタ) アクリル酸エステルとのエステル交換反応は、ジオール 1 モルに対して、一般的には (メタ) アクリル酸メチルを通常 2.0 ~ 10.0 モルを用い、触媒として、例えば、硫酸、P-トルエンスルホン酸、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、カリウムブトキシド等を用い、通常トルエン、ベンゼン、ヘプタン、ヘキサン等の溶媒の存在下、反応により生成するメタノールを留去しながら行う。

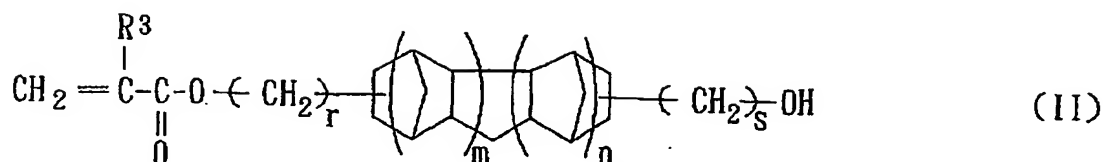
反応は、重合禁止剤として、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、銅塩等を用いることができる。

これらの反応においては、反応の進行状況を高速液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフ等により分析し、反応が 100% 完結する前段階で停止して、反応混合物から未反応のジオール、(メタ) アクリル酸、触媒、重合禁止剤、溶媒、等を除去することにより、ビス (メタ) アクリレートとモノ (メタ) アクリレートとの混合物を得ることができる。

そして、その混合割合が適当なものについては、本発明の光硬化性組成物の成分 (A) と成分 (B) との混合物原料として、そのまま用いることができるので、便利であり、好ましい。

<成分 B : 含脂環骨格モノ (メタ) アクリレート>

成分 B は、式 (II) で表される脂環式炭化水素骨格を有するモノ (メタ) アクリレート (含脂環骨格モノ (メタ) アクリレート又はモノ (メタ) アクリレートと略記することがある) である。



(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 m は 1 又は 2 を示し、 n は 0 又は 1 を示し、 r 及び s は、それぞれ独立して、0、1 又は 2 を示す)

式 (II) の含脂環骨格モノ (メタ) アクリレートの具体例としては、例えばビス (ヒドロキシ) トリシクロ [5. 2. 1. $0^{2,6}$] デカン=モノアクリレート、ビス (ヒドロキシ) トリシクロ [5. 2. 1. $0^{2,6}$] デカン=モノメタクリレート及びこれらの混合物、ビス (ヒドロキシ) ペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$] ペンタデカン=モノアクリレート、ビス (ヒドロキシ) ペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$] ペンタデカン=モノメタクリレート及びこれらの混合物、ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロ [5. 2. 1. $0^{2,6}$] デカン=モノアクリレート、ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロ [5. 2. 1. $0^{2,6}$] デカン=モノメタクリレート及びこれらの混合物、ビス (ヒドロキシメチル) ペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$] ペンタデカン=モノアクリレート、ビス (ヒドロキシメチル) ペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$] ペンタデカン=モノメタクリレート及びこれらの混合物、ビス (ヒドロキシエチル) トリシクロ [5. 2. 1. $0^{2,6}$] デカン=モノアクリレート、ビス (ヒドロキシエチル) トリシクロ [5. 2. 1. $0^{2,6}$] デカン=モノメタクリレート及びこれらの混合物、ビス (ヒドロキシエチル) ペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$] ペンタデカン=モノアクリレート、ビス (ヒドロキシエチル) ペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$] ペンタデカン=モノメタクリレート及びこれらの混合物、等が挙げられる。

これらの中、ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロ [5. 2. 1. $0^{2,6}$] デカン=モノアクリレート、ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロ [5. 2. 1. $0^{2,6}$] デカン=モノメタクリレート及びこれらの混合物、が好ましい。

これらのトリシクロデカン化合物及びペンタシクロデカン化合物は、群内及び

／又は群間で二種以上併用しても良い。

本発明の光硬化性組成物中のモノ（メタ）アクリレートの割合は、全アクリレート成分100重量部に対して1～30重量部、好ましくは2～20重量部、より好ましくは3～12重量部、特に好ましくは4～8重量部である。

モノ（メタ）アクリレートの割合が少なすぎると、硬化体の機械強度改良効果が得られなくなるし、逆に多すぎると硬化体の耐熱性が低下する。

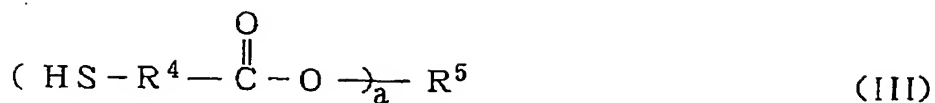
かかるモノ（メタ）アクリレートについては、式（I）のビス（メタ）アクリレートの合成法の例えば（i）又は（iii）の方法において、ジオール1モルに対する（メタ）アクリル酸の量を半分の1～1.3モルにするとか、（メタ）アクリル酸ハライドの量を半分の1モルにするとかにして、半エステルが生成する条件で反応を行うことにより合成することができる。

しかしながら、前記の式（I）のビス（メタ）アクリレートを例えば（i）の方法により合成する際に、前述したように、反応を途中で停止することにより、モノ（メタ）アクリレートの所望量を含むビス（メタ）アクリレートの混合物が得られ、これを本発明の光硬化性組成物の原料としてそのまま使用することができるので、通常は、モノ（メタ）アクリレートを別途合成するには及ばない。

<成分C：少なくとも二官能性のメルカプト化合物>

本発明の光硬化性組成物に用いられるメルカプト化合物は、少なくとも二官能性の、好ましくは三官能性以上のメルカプト化合物（以下、多官能メルカプト化合物ということがある）である。

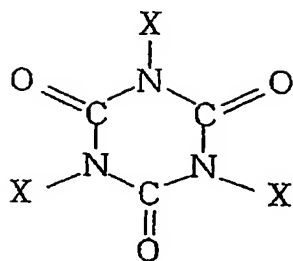
少なくとも二官能性のメルカプト化合物の具体例としては、例えば一般式（III）、（IV）及び（V）でそれぞれ表される化合物並びに2，2-ビス（2-ヒドロキシ-3-メルカプトプロポキシフェニル）プロパン、1，10-デカンジチオール、ジメルカプトトリエチレンジスルフィド、又はポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルのようなジグリシジル化合物と硫化水素との反応により合成されるジメルカプト化合物、等が挙げられる。



(式中、 R^4 はメチレン基又はエチレン基を示し、 R^5 はエーテル酸素を含んでも良い炭素数 2 ～ 15 の炭化水素残基を示し、 a は 2 ～ 6 の整数を示す)

式 (III) において、 R^5 はエーテル酸素を含んでも良い炭素数 2 ～ 15 の炭化水素残基であるが、その具体例としては、例えばペンタエリスリトール残基、ジペンタエリスリトール残基、トリメチロールプロパン残基、エチレングリコール残基、ジエチレングリコール残基、トリエチレングリコール残基、ブタンジオール残基、等が挙げられる。

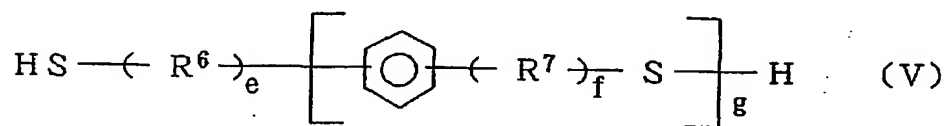
式 (III) のメルカプト化合物は、2 ～ 6 価のチオグリコール酸エステル又はチオプロピオン酸エステルであるが、その具体例としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス (β -チオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス (β -チオプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス (チオグリコレート)、エチレングリコールビス (β -チオプロピオネート)、エチレングリコールビス (チオグリコレート)、ジエチレングリコールビス (β -チオプロピオネート)、ジエチレングリコールビス (チオグリコレート)、トリエチレングリコールビス (β -チオプロピオネート)、トリエチレングリコール (チオグリコレート)、ブタンジオールビス (β -チオプロピオネート)、ブタンジオールビス (チオグリコレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス (β -チオプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス (チオグリコレート) 等が挙げられる。



(IV)

(式中、Xは $\text{HS}-(\text{CH}_2)_b-\text{CO}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d-(\text{CH}_2)_c-$ を示す。但し、b及びcは、それぞれ独立して、1～8の整数を示し、dは0、1又は2を示す)

式(IV)の化合物は、 β -チオール基含有イソシアネートである。式(IV)の化合物の具体例としては、例えば、トリス[2-(β -チオプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌレート、トリス(2-チオグリコニルオキシエチル)イソシアヌレート、トリス[2-(β -チオグリコニルオキシエトキシ)エチル]イソシアヌレート、トリス(2-チオグリコニルオキシエトキシ)エチル]イソシアヌレート、トリス[3-(β -チオプロピオニルオキシ)プロピル]イソシアヌレート、トリス(3-チオグリコニルオキシプロピル)イソシアヌレート等が挙げられる。



(式中、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、アルキレン基を示し、e及びfは、それぞれ独立して、0又は1を示し、gは1又は2を示す)

式(V)の化合物はチオール基含有炭化水素である。式(V)の化合物の具体例としては、例えばベンゼンジメルカプタン、キシリレンジメルカプタン、4,4'-ジメルカプトジフェニルスルフィド、等が挙げられる。

これらの少なくとも二官能性のメルカプト化合物の中、式(III)、(IV)及び(V)でそれぞれ表される化合物が好ましく、これらの化合物の中、三官能性以上のメ

ルカプト化合物がより好ましく、四官能性のメルカプト化合物が特に好ましい。

本発明の光硬化性組成物中の少なくとも二官能性のメルカプト化合物の配合割合は、全アクリレート成分 100 重量部に対して 1～10 重量部、好ましくは 4～8 の重量部である。

メルカプト化合物の割合が少なすぎると、硬化体の複屈折が増大するし、逆に多すぎると硬化体の耐熱性が低下する。

本発明の光硬化性組成物の中から、前記成分 B の含脂環骨格モノ（メタ）アクリレートを除いた組成物でも、低複屈折性と高耐熱性の二つの課題だけであれば解決することが可能である。即ち、前記成分 A の含脂環骨格ビス（メタ）アクリレートと前記成分 C の多官能メルカプト化合物よりなる組成物を光重合硬化させることにより、低複屈折且つ高耐熱性を有する樹脂が得られる。多官能メルカプト化合物を配合する理由は、①メルカプト化合物中のチオール基が連鎖移動剤として作用し、重合硬化を穏やかに均一に進行させることにより、硬化体中の複屈折を大幅に低減する。また②分子内に二個以上のチオール基を有する多官能性のメルカプト化合物を用いることにより、前記成分 A のビス（メタ）アクリレート化合物から形成される三次元網目構造にメルカプタン化合物が入り込む際、耐熱性を損なうことなく上記複屈折の問題を解決することができる。

しかしながら、成分 A も成分 C も多官能性であり、得られる硬化体は高度に架橋された高分子構造を有するため、耐衝撃性等の機械強度に劣る問題がある。この問題は前記成分 B の含脂環骨格モノ（メタ）アクリレートを特定の割合配合することにより解決される。即ち、高度に架橋された高分子の中に、単官能であり、架橋には寄与しない成分 B が入り込むことにより、架橋密度が適度に制御される。その結果、耐衝撃性等の機械強度が向上すると共に、成形時の製品割れ等生産歩留まりの問題を解決することができる。

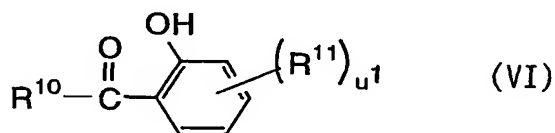
重要なのは成分 B を配合した際に、硬化体の複屈折を増大させたり、耐熱性の低下や吸水率の悪化を引き起こさないことであるが、本発明における成分 B は、成分 A と同様な脂環骨格を有する（メタ）アクリレートであるため両者の重合速度はほぼ等しく、また相分離を起こさないため全く複屈折は変化しない。耐熱性

や吸水率に関しても、成分 A と B からそれぞれ得られる硬化体は同様な特性を持つため、性能悪化を引き起こすことなく液晶表示用の硬化体として十分な性能を維持している。

本発明の光硬化性組成物には、成分 A ～ C の他に、成分 D 及び成分 E を含むことにより得られる硬化体の着色を防ぐことができる。

<成分 D：フェノール化合物>

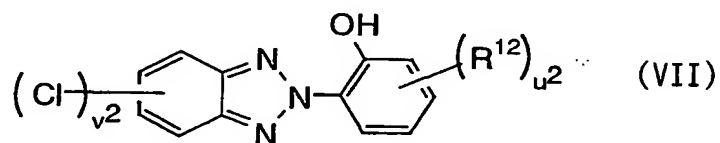
成分 D は、一般式 (VI) 又は一般式 (VII) で表されるフェノール化合物である。



式中、 R^{10} は OH 基、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基または炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基で置換されていてもよいフェニル（オキシ）基を示す。アルキル基は好ましくはメチル基を示し、アルコキシ基は好ましくはメトキシ基を示す。

R^{11} は OH 基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、 SO_3H 基及び SO_3Na 基からなる群から選ばれる基を示し、 R^{11} が複数ある場合、複数の R^{11} は互いに同一でも異なる基であってもよい。アルコキシ基は好ましくはメトキシ基を示す。

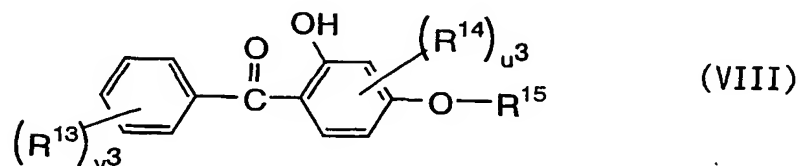
u^1 は 0 ～ 2 の整数を示す。



式中、 R^{12} は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基及び炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基からなる群から選ばれる基を示し、 R^{12} が複数ある場合、複数の R^{12} は互いに同一でも異なる基であってもよい。これらの中でも、 R^{12} は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基が好ましい。

u^2 は 0 ～ 2 の整数を示す。 v^2 は 0 又は 1 の数を示す。

成分 D は、更に好ましくは一般式 (VIII) で表されるフェノール化合物である。



式中、 R^{13} は、OH 基又は炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基を示す。アルコキシ基は好ましくはメトキシ基を示す。

R^{14} は SO_3H 基又は SO_3Na 基を示す。

R^{15} は水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又はベンジル基を示す。アルキル基は好ましくはメチル基を示し、ベンジル基は好ましくはジメチルベンジル基を示す。

u^3 は 0 又は 1 の数を示す。 v^3 は 0 ～ 2 の整数を示す。

成分 D の具体例としては、2 - (2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2'-ヒドロキシ-3', 5'-*tert*-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2'-ヒドロキシ-3', 5'-*tert*-アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラフルイミドメチル)-5'-メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2 - (2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2 - (2'-ヒドロキシ-3', 5'-*tert*-ブチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) -6-(2H-ベンゾトリアゾール-

2-イル)フェノール]、メチル-3-[3-ト-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート]等のベンゾトリアゾール系化合物; 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等の4-ヒドロキシベンゾフェノン系化合物、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ-6-ソディウムスルホキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン等の4-メトキシベンゾフェノン系化合物、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン等の4-n-オクトキシベンゾフェノン系化合物、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン等の4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン系化合物、2-ヒドロキシ-4-ベンジロキシベンゾフェノン等の4-ベンジロキシベンゾフェノン系等のベンゾフェノン系化合物; フェニルサリシレート、4-ト-ブチルフェニルサリシレート、4-ト-オクチルフェニルサリシレート等のサリシレート系化合物等が挙げられる。

これらのフェノール化合物は、二種以上併用してもよい。

これらのうち、一般式(VI)で表されるベンゾフェノン系化合物が特に好ましく、更にこれらの中でも一般式(VIII)で表される4-メトキシベンゾフェノンの構造を有する化合物が、得られる硬化体の着色を抑制する効果が極めて大きく特に好ましい。最も好ましくは、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンが用いられる。

成分Dの特定の構造を有するフェノール化合物を配合することにより、光硬化性組成物の硬化過程や、硬化体を利用する際の活性エネルギー線照射工程における硬化体の着色、特に黄色度(YI値)の上昇を大幅に抑制することができる。

これらの特定の構造を有するフェノール化合物が硬化体の着色を防ぎ、透明度を飛躍的に向上させるメカニズムは必ずしも明らかではないが、

(1) 本発明の系では、活性エネルギー線が照射されたときに、フェノール性水酸基とその近傍にある窒素原子またはケトン基との電子状態が効果的に作用し合うことによって、活性エネルギー線のエネルギーを吸収し、その後そのエネルギーは分子振動エネルギーを経て比較的エネルギーの小さい熱エネルギーへと変換されることにより、活性エネルギー線によるラジカル発生を効果的に抑制すること、

(2) 特にベンゾフェノン系の構造を有する場合、本発明の系におけるフェノール性水酸基とその近傍にあるケトン基との電子状態の作用による活性エネルギー線のエネルギー吸収が、より効果的に行われること、

(3) 更にそのベンゾフェノン系化合物が、そのケトン基に対してパラ位にメトキシ基を有する場合、本発明の系と特に相性がよく、従ってエネルギー吸収が極めて効果的に行われること

等が、本成分を少量添加しただけでもプラスチック基板製造過程及びパネル化工工程における着色を防ぐことができることの主な理由として推定される。

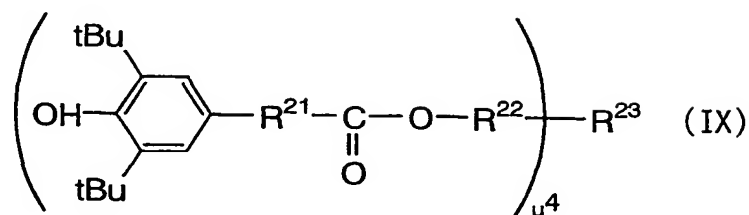
また、この特定の構造を有するフェノール化合物は、本発明の組成物の他の成分との相溶性に優れているため、最小限の添加量で着色を改良する効果をもたらすことができる。

本発明の光硬化性組成物中のフェノール化合物の割合は、全アクリレート成分100重量部に対し通常0.02～1重量部、好ましくは0.05～0.8重量部である。フェノール化合物の割合が少なすぎると、着色を抑制する効果が得られなくなり、逆に多すぎると、フェノールそのものによる着色や、硬化体の他の性能、特に機械強度や光線透過率等の低下を招くため好ましくない。

<成分E：3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を有する化合物>

本発明の光硬化性組成物に用いられる3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を有する化合物は、好ましくは3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を2以上有する化合物であり、更に好ましくは一般式(IX)

又は一般式(X)で表される化合物である。



式中、 R^{21} はアルキレン基、好ましくは炭素数 2 以上のアルキレン基、特に好ましくは炭素数 2～5 のアルキレン基、更に好ましくは炭素数 2～3 のアルキレン基、とりわけ好ましくは炭素数 2 のアルキレン基を示す。

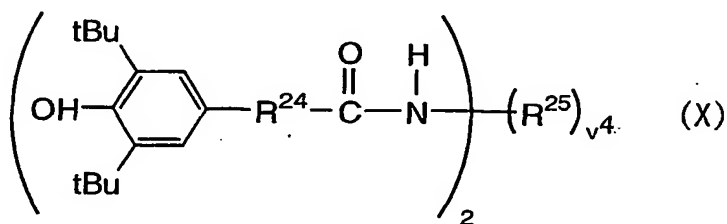
R^{22} はアルキレン基、好ましくは炭素数 1 以上のアルキレン基、特に好ましくは炭素数 1～5 のアルキレン基、更に好ましくはメチレン基又はエチレン基、とりわけ好ましくはメチレン基を示す。

R^{23} はアルキル基又は硫黄原子、好ましくは炭素数 1～2 のアルキル基又は硫黄原子、特に好ましくは炭素数 1～2 のアルキル基を示す。

u^4 は R^{23} がアルキル基の場合、2 以上の整数を示し、好ましくは 2 又は 4 を示し、特に好ましくは 4 を示す。

u^4 は R^{23} が硫黄原子の場合、2 を示す。

t B u は tert-ブチル基を示す。



式中、 R^{24} はアルキレン基、好ましくは炭素数 1～4 のアルキレン基、特に好ましくは炭素数 2 のアルキレン基を示す。

R^{25} はアルキレン基、好ましくは炭素数 2～10 のアルキレン基、特に好ましくは炭素数 6 のアルキレン基を示す。

v^4 は0又は1を示す。

t B uはtert-ブチル基を示す。

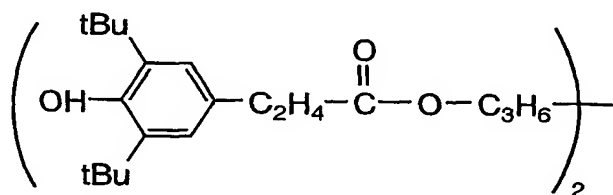
成分Eを配合することにより、光硬化性組成物の硬化過程や、硬化体を利用する際の加熱工程における硬化体の着色、特に黄色度（Y I 値）の上昇を大幅に抑制することができる。

成分Eの具体例としては、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-s-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、n-オクタデシル- β -(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル、2, 4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン等の3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を1個有する化合物；4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、4, 4'-ジ-チオビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-トリ-チオビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N, N'-ヘキサメチレンビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナミド、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、カルシウム(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)モノエチルフォスフォネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)

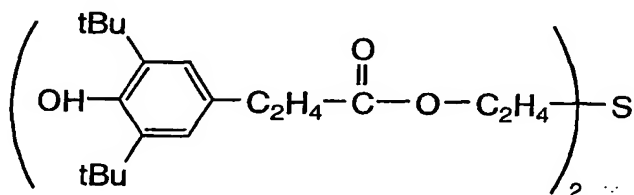
イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス-2 [3 (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エチルイソシアネート、テトラキス [メチレン-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスファイト-ジエチルエステル等の3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を2個以上有する化合物が挙げられる。

これらの3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を有する化合物は、二種以上併用してもよい。

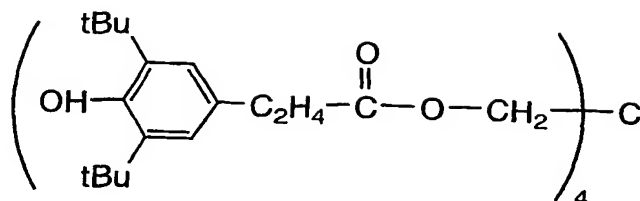
これらのうち、1, 6-ヘキサンジオールビス [3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]



、2, 2-チオジエチレンビス [3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]



、テトラキス [メチレン-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]



等の一般式 (IX) に該当する化合物が好ましく、とりわけテトラキス [メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] が、着色を抑制する効果が大きく特に好ましい。

これらの特定の構造を有する化合物が硬化体の着色を抑制するメカニズムは必ずしも明らかではないが、

(1) 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を複数有する場合、特に硬化体中において色相を悪化させるラジカルの発生を効率的に抑制できること、

(2) 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基が、本発明の光硬化性組成物の他の成分 (成分 A、B 及び C) のラジカルの発生の抑制にとりわけ相性がよく効果的であること、

(3) 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基のラジカル活性温度と、他の成分 (成分 A、B 及び C) が形成する高分子構造のモビリティが増加する温度とが近いために、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を有する化合物がラジカルを実際にトラップする確率が高く、その結果効率的にラジカルの発生を抑制できること、

(4) 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を有する化合物の分子鎖長が、他の成分 (成分 A、B 及び C) の形成する三次元網目構造におけるラジカル発生点間距離と近い関係にあるため、効果的にラジカル発生を抑制できること

等が、本成分を少量添加しただけでも硬化体の着色を著しく抑制する効果をもたらすことの主な理由として推定される。

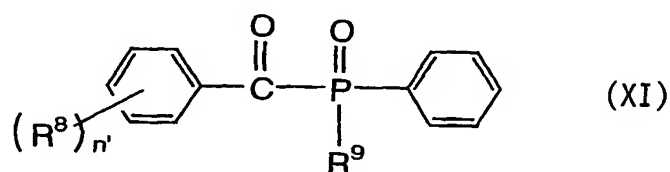
本発明の光硬化性組成物中の 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェ

ニル基を有する化合物の割合は、全アクリレート成分100重量部に対して通常0.05～1重量部、好ましくは0.1～0.8重量部である。3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を有する化合物の割合が少なすぎると、着色を抑制する効果が得られなくなるし、逆に多すぎると、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を有する化合物そのものによる着色や、硬化体の他の性能、特に機械強度や光線透過率等の低下を招くため好ましくない。

本発明の光硬化性組成物を活性エネルギー線の照射により共重合させるために、光硬化性組成物は、ラジカル重合開始剤を含有する。

＜ラジカル重合開始剤＞

本発明の光硬化性組成物の共重合に用いられるラジカル重合開始剤（以下、光重合開始剤又は光開始剤ということがある）については、紫外線等の活性エネルギー線によりラジカルを発生するものであれば、特に限定されるものではない。その具体例としては、例えば一般式（XI）で表される化合物、アセトフェノン系化合物及びベンゾフェノン系化合物を挙げることができる。



（式中、 R^8 はメチル基、メトキシ基又は塩素原子を示し、 n' は2又は3の数を示し、 R^9 はフェニル基又はメトキシ基を示す）

そして、式（XI）の化合物の具体例としては、例えば2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、2,6-ジクロルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド及びアシルホスフィン酸エステル類、を挙げることができる。

また、アセトフェノン系化合物の具体例としては、例えば1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-ジフェノキシシクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、等を挙げることができる。

また、ベンゾフェノン系化合物の具体例としては、例えばベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ジフェノキシベンゾフェノン、等を挙げることができる。

これらの中、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン及び、ジフェノキシベンゾフェノンが好ましく、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾフェノンが特に好ましい。

これらの光重合開始剤は二種以上を併用しても良い。

なお、光重合開始剤の添加量は、モノマー100重量部に対し、通常0.01～1重量部、好ましくは0.02～0.3重量部である。光重合開始剤の添加量が多すぎると、重合が急激に進行するため、得られる硬化体の複屈折の増大をもたらす、また、得られる硬化体の着色を起こすおそれがある。また、少なすぎると組成物を十分に硬化させることができなくなる。

(補助成分)

本発明による硬化体及び低複屈折材料は成分A、B及びC、必要に応じて、さらに成分D及び／又は成分E、を含んでなる組成物を重合硬化させてなるものであり、この組成物が少量の補助成分を含んでも良いことは前記したところである。従って本発明の光硬化性組成物は、その硬化前の組成物100重量部に対し30重量部程度までの量でラジカル重合可能な他の単量体を混合して共重合させて製造することも可能である。その際に用いる他の単量体としては、例えばメチル(メ

タ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、メタクリロイルオキシメチルテトラシクロデカン、メタクリロイルオキシメチルテトラシクロドデセン、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキセンジオールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールAアクリレートメタクリレート及びこれらの混合物、ビスフェノールAビス [(オキシエチル) エーテル] =ジアクリレート、ビスフェノールAビス [(オキシエチル) エーテル] =ジメタクリレート、ビスフェノールAビス [(オキシエチル) エーテル] =アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物、テトラブロモビスフェノールAビス [(オキシエチル) エーテル] =ジアクリレート、テトラブロモビスフェノールAビス [(オキシエチル) エーテル] =ジメタクリレート、テトラブロモビスフェノールAビス [(オキシエチル) エーテル] =アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物、ビスフェノールAビス [(ジオキシエチル) エーテル] =ジアクリレート、ビスフェノールAビス [(ジオキシエチル) エーテル] =ジメタクリレート、ビスフェノールAビス [(ジオキシエチル) エーテル] =アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物、ビスフェノールAビス [(ポリオキシエチル) エーテル] =ジアクリレート、ビスフェノールAビス [(ポリオキシエチル) エーテル] =ジメタクリレート、ビスフェノールAビス [(ポリオキシエチル) エーテル] =アクリレートメタクリレート、2, 2'-ビス [4-(β -メタクリロイルオキシエトキシ) シクロヘキシル] プロパン、1, 4-ビス (メタクリロイルオキシメチル) シクロヘキサン、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリレート化合物、スチレン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン等の核及び/又は側鎖置換及び非置換スチレン等が挙げられる。

これらの他の単量体の中でもメタクリロイルオキシメチルシクロドデカン、2, 2-ビス [4-(β -メタクリロイルオキシエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(β -メタクリロイルオキシエトキシ) シクロヘキシル] プロパン、1, 4-ビス (メタクリロイルオキシメチル) シクロヘキサン、及びこれら

の混合物が特に好ましい。

補助成分としては、その他にも、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、充填剤等が挙げられる。

(硬化体の製造)

<光硬化性組成物の共重合>

本発明の光硬化性組成物については、ラジカル重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射することにより容易に共重合(「光重合」、「光重合硬化」又は「光硬化」ということがある)させることができる。

活性エネルギー線については、ラジカル重合開始剤に作用してラジカルを発生させるものであれば特に限定されるものではなく、例えば電子線、紫外線、等を用いることができる。活性エネルギー線用の光源としては、ケミカルランプ、キセノンランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等が用いられる。

これらの中、モノマー及び重合開始剤の種類、量を参酌して、通常200～400nmの紫外線を、0.1～200jの範囲で照射するのが好ましい。

照射が極端に少ない場合は重合が不完全なため硬化体の耐熱性、機械特性が十分に発現されず、逆に極端に過剰な場合は硬化体の黄変に代表される硬化体の着色等の光による劣化を生じるので好ましくない。

活性エネルギー線の照射については、一段で行っても良いが、表面性状の良好なシートを得るためには、複数段で、少なくとも二段で行うことが好ましい。

照射を二段で行う場合、その第一段階では活性エネルギー線の硬化所要量の15%以下、好ましくは10%以下、特に好ましくは7%以下を照射して、キャビティ内の光硬化性樹脂を自己保形性を有するように、即ちスペーサーを取外しても樹脂が漏洩しないようにゲル化させる。なお、本明細書において活性エネルギー線の硬化所要量とは、キャビティ内の樹脂組成物のエチレン性炭素-炭素二重結合の80%を消失させるのに要する照射量を指すものとする。なお、活性エネルギー線の照射によるエチレン性炭素-炭素二重結合の消失の割合は、下記式に

より算出される。

$$\text{消失量} = (1 - K/M) \times 100 (\%)$$

$$M = A_M / B_M$$

A_M : 活性エネルギー線照射前の赤外吸収における二重結合のピーク面積

B_M : 活性エネルギー線照射前の赤外吸収におけるC-H結合のピーク面積

$$K = A_K / B_K$$

A_K : 活性エネルギー線照射後の赤外吸収における二重結合のピーク面積

B_K : 活性エネルギー線照射後の赤外吸収におけるC-H結合のピーク面積

なお、二重結合のピークは $1658.5 \sim 1591 \text{ cm}^{-1}$ に出現し、C-H結合のピークは $3210 \sim 2809.8 \text{ cm}^{-1}$ に出現する。

この第一段階における活性エネルギー線照射量が硬化所要量の15%を超えると、硬化収縮が起り、キャビティ内の樹脂が面板から剥離して、生成する樹脂シート表面に欠陥を生じ易い。また、ゲル化した樹脂がスペーサーに強固に付着して、スペーサーが取外し難くなるという問題もある。好ましくは照射量が硬化所要量の10%以下の段階で面板間の間隔を一定に保持する手段を解放する。逆に活性エネルギー線照射量が少なすぎると、ゲル化が不十分で、成型型の面板の緊締を解放したときに、キャビティ内の樹脂が成型型の隙間から漏れる事故が起こり易い。また、ゲル化した樹脂と面板との付着力が弱く、成型型の面板の緊締を解放したときの衝撃で樹脂が面板から剥離するという事故が起ることもある。

そして、第二段階において、モノマーの95～100%が反応するように照射を行い、重合を完結させる。

活性エネルギー線を照射する雰囲気は、通常の大気中、又は不活性ガス雰囲気中のいずれでも良い。また、照射時の温度は、通常、第1段：常温～100℃、第2段：常温～300℃であり、照射時間は、通常、第1段：1秒～1分、第2段：10秒～10分である。

硬化を速やかに完了させる目的で、熱重合を併用しても良い。例えば、光照射

と同時に組成物並びに型全体を 30～300℃の範囲で加熱する方法が挙げられる。この場合は重合をよりよく完結するために熱重合開始剤を添加しても良いが、過剰な使用は複屈折の増大と色相の悪化をもたらす。熱重合開始剤の具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、tert-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)等が挙げられ、使用量はモノマー100重量部に対して1重量部以下が好ましい。

また、本発明において光照射によるラジカル重合を行った後、硬化体を加熱することにより重合反応の完結及び重合時に発生する内部歪を低減することも可能である。加熱温度は、硬化物の組成やガラス転移温度に合わせて適宜選択されるが、過剰な加熱は硬化体の色相悪化をもたらすため、ガラス転移温度付近かそれ以下の温度が望ましい。

本発明の光硬化性組成物からなる硬化体の作製方法は、本発明の光硬化性組成物を2枚の紫外線透過性を有する樹脂シートで挟み込んだ状態で、光硬化させ、その後、2枚の樹脂シートを剥離する方法、2枚のガラス板の間にスペーサーを設置して、キャビティを形成してなる成型型に、本発明の光硬化性組成物を注入し、光硬化させ、その後脱型する方法等が挙げられる。

このようにして得られる硬化体は、複屈折が、通常10nm以下、好ましくは5nm以下、更に好ましくは2nm以下、特に好ましくは1nm以下のものである。

また、硬化体の透過率は、通常80以上、好ましくは85以上であり、光透過性に優れる。硬化体のYI値は、通常1以下、好ましくは0.6以下であり、ほとんど黄色に着色されていないといえる。

さらに、本発明の硬化体は耐衝撃性及び機械的強度に優れている。

耐衝撃性は、次の方法により測定する。

耐衝撃性：40mm角、厚さ1mmの板をサンプルとし、落球試験機(東京精密社製)を用いて4gの鋼球を高さ10cmの位置から落下させてサンプルに衝撃を与える。鋼球を落下させる位置を5cmずつ高くし、破壊するまで落球を繰

り返す。落球衝撃強度＝（サンプルが破壊したときの落球高さ）－5 cmとする。この場合、耐衝撃性は通常40 cm以上、好ましくは60 cm以上である。

又、耐衝撃性は、40 mm角、厚さ1 mmの板をサンプルとし8 gの鋼球を高さ10 cmの位置から落下させ、鋼球を落下させる位置を10 cmずつ高くし、破壊するまで落球を繰り返す方法でも測定できる。この場合、落球衝撃強度＝（サンプルが破壊したときの落球高さ）－10 cmとし、耐衝撃強度は通常30 cm以上、好ましくは50 cm以上である。

硬化体の曲げ弾性率は、通常3,000～5,000 MPa、好ましくは3,500～4,500 MPaであり、柔軟性を有している。曲げ弾性率は次の方法により測定する。

曲げ弾性率：長さ8 cm、幅1 cm、厚さ1 mmの板について、支点間距離3 cmにて、オートグラフ試験装置を用いて25℃で測定する。（JIS K7203に準拠）

硬化体のガラス転移温度は、通常120℃以上、好ましくは150℃以上であり、十分な耐熱性を有している。ガラス転移温度T_gは次の方法により測定する。

ガラス転移温度：3 mm×30 mm×0.4 mmの短冊状試験片を用いて、ガラス転移温度T_gを引っ張り法TMA（Thermal Mechanical Analysis：熱機械測定）にて、荷重2 gで測定した。

硬化体の吸水率は、通常0.7%以下、好ましくは0.5%以下であり、製品に影響を与えない程度の大きさである。

低複屈折光学部としては、液晶表示ディスプレイ、有機ELディスプレイ、タッチパネル等のディスプレイ基板；偏光板、カラーフィルター等の光学フィルター；光ファイバー、光導波路等の光通信材料；光ディスク基板；太陽電池基板；各種レンズ；プリズム等の用途に用いることができる。このなかでも、ディスプレイ基板、光学フィルターなどに好ましく用いることができる。

ディスプレイ基板、光学フィルター等に用いられる場合、本発明の光硬化性組成物は、厚さが通常0.1～3 mm、好ましくは0.2～1.5 mmのシート状に成形することが好ましい。

(積層体の構成)

本発明の硬化体からなるプラスチック積層体としては、本発明の光硬化性組成物を共重合させて得られる硬化体からなる光硬化性樹脂層 (A) の少なくとも片面にガスバリア膜からなるガスバリア層 (B) を設けてなるもの (積層体 1)、積層体 1 の少なくとも片面に更に硬化被膜 (C) を設けてなるもの (積層体 2) 及び積層体 1 又は 2 の少なくとも片面に更に導電膜を設けてなるもの等が挙げられる。

そして、積層体 1 の具体例が図 1 及び図 2 に示されており、積層体 2 の具体例が図 3 ないし図 7 に示されている。

なお、光硬化性樹脂層 (A)、例えば光硬化性樹脂シート基板の厚みは、通常、0.05～3 mm、好ましくは 0.1～1.5 mm の範囲内である。

(積層体の性質)

本発明の硬化体からなるプラスチック積層体は、550 nm の光の波長での光線透過率が 80 % 以上であることが好ましい。光線透過率が 80 % 未満であると画面が暗くなるため液晶表示パネルとして使用でき難い。また、プラスチック積層体の複屈折率としては、20 nm 以下が使用できるが、10 nm 以下であることが好ましく、更に 5 nm 以下、特に 2 nm 以下、中でも 1 nm 以下であることが好ましい。20 nm よりも大きいと表示パネルとした場合、表示画面の色ムラが生じる傾向がある。

また、プラスチック積層体の厚みは、0.05～3 mm が好ましい。0.05 mm 未満では、シートが自重により撓み易く、従来の液晶装置の製造プロセスが使用できない傾向があり、一方、3 mm を越えると、従来の 0.7～1.5 mm のガラス基板と同じ重量となり、軽量化の目的から外れてしまう。

プラスチック積層体の応用例としては、例えば、液晶表示装置用基板として使用する場合、通常、二枚のプラスチック積層体によって液晶を挟んだ構成をとる。即ち、プラスチック積層体の導電膜上に、必要に応じて絶縁膜、更に、その上に配向膜が設けられた基板により液晶層を挟持した構造をとる。また、液晶層を挟

持した基板の外側には偏光板が設けられる。また、エレクトロルミネッセンス表示素子においては、通常、本発明のプラスチック積層体上に、発光体層、絶縁層及び背面電極を順次形成し、更に全体をガスバリア層で被覆した構造の物が例示される。この場合、発光体層には硫化亜鉛、硫化カドミウム、セレン化亜鉛等が、絶縁層には酸化イットリウム、酸化タリウム、窒化シリコン等が、背面電極にはアルミニウム等が用いられる。

<ガスバリア膜>

本発明によって得られる硬化体の表面には、種々の方法により、ガスバリア膜を形成することができ、ガスバリア膜付き光学部材として利用することができる。

ガスバリア膜としては公知のものが使用できる。例えば、無機酸化物膜、或いは、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン等のガスバリア性樹脂層が挙げられるが、好ましくは無機酸化物膜である。無機酸化物とは、金属、非金属、亜金属の酸化物であり、具体例としては、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化カルシウム、酸化カドミウム、酸化銀、酸化金、酸化クロム、酸化珪素、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化白金、酸化パラジウム、酸化ビスマス、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化バリウム等が挙げられるが、酸化珪素が特に好ましい。なお、無機酸化物には、微量の金属、非金属、亜金属単体やそれらの水酸化物、また、可撓性を向上させるために適宜炭素又はフッ素が含まれていても良い。

ガスバリア膜を形成する方法としては、樹脂等をコートする方法、無機酸化物よりなる蒸着膜を形成する方法が挙げられる。蒸着膜を形成する方法としては、真空蒸着法、真空スパッタ法、イオンプレーティング法、CVD法等、従来公知の方法が使用できる。

以上のガスバリア膜の厚さは特に制限はなく、ガスバリア膜の構成成分の種類によっても異なるが、例えば、酸化珪素の場合には、酸素ガスバリア性及び水蒸気ガスバリア性、更には経済性を考慮すると、膜の厚さは5～50nmが好まし

い。更に高度な酸素ガスバリア性や水蒸気バリア性を得るためには膜の厚さを厚くすれば良いが、50 nm以上では成膜する際生じる膜応力からクラックが入りやすくなる。また、膜の厚さが5 nm未満ではガスバリア性が不十分である。

<硬化被膜>

硬化被膜は硬化体上に導電膜を積層する際に、導電膜と硬化体との密着性を向上させるため、更にガスバリア膜上に設けられる場合にはガスバリア膜を保護するための樹脂膜である。この硬化被膜はアクリレート系の光硬化性モノマーとイソシアネート基含有化合物、好ましくはイソシアネート基含有アクリレート化合物を含んでなる光硬化可能な組成物を重合硬化して得られる。ここで、「含んでなる」とは、アクリレート系の光硬化性モノマーとイソシアネート基含有化合物以外に活性エネルギー線の照射による重合硬化を阻害しないポリマー等を全組成物100重量部中50重量部以下の範囲で併用しても良いことを意味する。

アクリレート系の光硬化性モノマーとしては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジアクリレート、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメタクリレート、ビス(オキシメチル)ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカンジアクリレート、ビス(オキシメチル)ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカンジメタクリレート、2,2-ビス(4-(ア

クリルオキシジエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-(メタクリルオキシジエトキシ) フェニル) プロパン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-3, 8-ジイルジメチルジアクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-3, 8-ジイルジメチルジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリアクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリメタクリレート等が挙げられる。

イソシアネート基含有化合物の例としては、アクリルイソシアネート、メチルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、tert-ブチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、m-イソプロベニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、(メタ) アクリロイルイソシアネート、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-イソプロベニルイソシアネート、ジメチル (m-イソプロベニル) ベンジルイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 2-ジイソシアネートエタン、1, 3-ジイソシアネートプロパン、1, 2-ジイソシアネートプロパン、1, 4-ジイソシアネートブタン、1, 5-ジイソシアネートブタン、1, 5-ジイソシアネートペンタン、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ビス (3-イソシアネートプロピル) エーテル、ビス (3-イソシアネートプロピル) スルフィド、ビス (6-イソシアネートヘキシル) スルフィド、1, 7-ジイソシアネー

トヘプタン、1，5-ジイソシアネート-2，2-ジメチルペンタン、2，6-ジイソシアネート-3-メトキシヘキサン、1，8-ジイソシアネートオクタン、1，5-ジイソシアネート-2，2，4-トリメチルペンタン、1，9-ジイソシアネートノナン、1，10-ジイソシアネートデカン、1，11-ジイソシアネートウンデカン、1，12-ジイソシアネートドデカン、1，4-シクロヘキサンジイソシアネート、4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2，4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3，3'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、リジンイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1，5-ナフチレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1，3-ビス (α ， α -ジメチルイソシアネートメチル) ベンゼン、1，3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

イソシアネート基含有アクリレートとしては、公知のジイソシアネートと公知のヒドロキシアクリレート、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルジアクリレート、1，4-シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等を反応させて得られる化合物等が挙げられるが、好ましくは、5-イソシアネート-1- (イソシアネートメチル) -1，3，3-トリメチルシクロヘキサンと2-ヒドロキシエチルアクリレートの付加体、2- (5-イソシアネート-1，3，3-トリメチル-シクロヘキシルメチルカルバモイルオキシ) -エチルアクリレート、2- (3-イソシアネートメチル-3，5，5-トリメチル-シクロヘキシルカルバモイルオキシ) -エチルアクリレート、2- (4'-イソシアネート-4-ジフェニルメタンカルバモイルオキシ) -エチルアクリレート、2- (5-イソシアネート-1-カルバモイルオキシ) -エチルアクリレート、4- (5-イソシアネート-1，3，3-トリメチル-シクロヘキシルメチルカルバモイルオキシ) -ブチルアクリレート、4- (3-イソシアネートメチル-3，5，5-トリメチル-シクロヘキシルカルバモイル

オキシ) -ブチルアクリレート、4-(4'-イソシアネート-4-ジフェニルメタンカルバモイルオキシ) -ブチルアクリレート、4-(5-イソシアネート-1-カルバモイルオキシ) -ブチルアクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等が挙げられる。

硬化被膜を形成する光硬化可能な組成物はアクリレート系の光硬化性モノマー50～99重量部に対して、イソシアネート基含有化合物を1～50重量部、より好ましくは5～30重量部、更に好ましくは10～20重量部配合することにより、硬化被膜としての物性バランスが得られる。イソシアネート基含有化合物が無くても本発明の硬化体と硬化被膜の密着性は得られるが、イソシアネート基を添加することにより、更にガスバリア膜及び透明導電膜との密着性が得られるようになる。即ち、これらの無機膜上の水酸基とイソシアネート基が反応することにより強固な結合が形成され、導電膜側のアンカー能及びガスバリア膜側の保護層としての両性能が発現する。イソシアネート基含有化合物の量が少なすぎるとガスバリア膜との密着性が低下し、多すぎると耐薬品性が低下する。

また、その他併用できるポリマー等として、幾つかを例示すると次の通りである。ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリエチレングリコール、ポリヒドロキシエチルアクリレート。また、これら活性エネルギー線硬化性組成物には公知の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、熱重合禁止剤、シランカップリング剤等が配合されていても良い。上記組成物は通常揮発性溶媒により希釈して塗布されることが好ましい。溶媒及び希釈度は特に限定されないが、使用に当って被塗布物の表面性状を損なわないことが要求される。更には、組成物の安定性、基材に対する濡れ性、揮発性等も考慮して溶媒は決められるべきである。また、溶媒は一種のみならず、二種以上の混合物として用いることも可能である。溶媒としては、アルコール、エステル、エーテル、ケトン、ハロゲン化炭化水素、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素、及び、非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

硬化被膜を形成する光硬化可能な組成物は、紫外線等の活性エネルギー線によりラジカルを発生する光重合開始剤を添加する公知のラジカル重合により硬化さ

せる。その際に用いる重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイルメチルエーテル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,6-ジメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。好ましい光開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシドである。これら光重合開始剤は二種以上を併用しても良い。

硬化被膜を形成する光硬化可能な組成物の光重合開始剤の添加量は、光硬化可能な組成物100重量部に対し、通常1~30重量部、好ましくは2~20重量部である。光開始剤の添加量が多すぎると、重合が急激に進行し、硬化被膜の複屈折の増大をもたらす、また、硬化被膜の着色を起こす。また、少なすぎると組成物を十分に硬化させることができなくなる。

硬化被膜を形成するには、ディップコート法が最適である。即ち、ガスバリア膜の付いた硬化体を硬化被膜を形成する光硬化可能な組成物中に浸漬して引き上げた後、活性エネルギー線を照射して硬化させれば良い。この時、硬化被膜を形成する光硬化可能な組成物を硬化体に塗布してから硬化させる前に予備加熱を行っても良い。光硬化可能な組成物が溶剤で希釈されている場合には、この予備加熱の工程において溶剤を除去しなければならない。硬化被膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、硬化被膜と硬化体との接着強度を保持するため、また硬化被膜の硬度等の点から、通常0.1~50 μ m、好ましくは0.3~10 μ mである。硬化被膜の膜厚はディップコート時の引き上げ速度、溶剤の希釈度でコントロールすることができる。

照射する活性エネルギー線の量は光重合開始剤がラジカルを発生する範囲であれば任意であるが、通常200~400nmの紫外線を通常0.1~100J/cm²、好ましくは1~30J/cm²の範囲で照射する。使用するランプの具体例としては、メタルハライドランプ、高圧水銀灯ランプ等が挙げられる。

(導電膜)

本発明によって得られる硬化体の表面には種々の手法により各種透明導電膜を形成することができ、透明電極付光学部材として利用することができる。硬化体の表面に形成できる透明導電膜には特に制限はないが、例えば、この導電膜を形成する導電物質として、酸化インジウム、酸化スズ、金、銀、銅、ニッケル等が挙げられ、これらは単独又は二種以上を混合して使用することができる。このうち、通常は酸化インジウム 99～90%と酸化スズ 1～10%との混合物よりなるインジウムスズオキサイド（以下「ITO」という）が透明性と導電性のバランスの面から好ましい。透明導電膜を形成する方法は、従来から公知の真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学蒸着法等を用いて行うことができる。このうち、スパッタリング法が密着性の点から好ましい。以上の透明導電膜の厚さは、500～2000 Åの範囲が透明性、導電性のバランスの面から好ましい。

本発明により得られる硬化体、低複屈折光学部材及びプラスチック積層体は、透明性はもとより高耐熱性と高機械強度を併せ持ち、液晶、有機EL、タッチパネル等のディスプレイ基板、光ディスク基板、太陽電池基板、各種レンズ、プリズム、光学フィルター、光ファイバーや光導波路などの光通信材料等の多くの光学用途に用いることができる。

実施例

以下に本発明の内容及び効果を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例に用いた光硬化性組成物の成分は表-1に示す通りであり、得られた硬化体である低複屈折板の諸特性は表-2から表-4に示す通りである。また、これらの諸特性の測定法は次の通りである。

(1) 光線透過率： 500 nmにおける光線透過率を1 mm厚の試験片で測定した。

(2) 複屈折： 複屈折測定装置（オーク社製）を用いて25℃で測定した。

(3) 耐熱性： 3 mm×30 mm×0.4 mmの短冊状試験片を用いて、引張り法TMAにて加重2 gで測定した。

(4) 曲げ弾性率： 長さ8 cm、幅1 cm、厚さ1 mmの板について支点間距離3 cmにてオートグラフ試験装置を用いて25℃で測定した。(JIS K 7203に準拠)

(5-1) 耐衝撃性： 40 mm角、厚さ1 mmの板をサンプルとし、落球試験機(東京精密社製)を用いて8 gの鋼球を高さ10 cmの位置から落下させてサンプルに衝撃を与える。鋼球を落下させる位置を10 cmずつ高くし、破壊するまで落球を繰り返す。落球衝撃強度=(サンプルが破壊したときの落球高さ)-10 cmとする。(表-2：実施例1～3、比較例1～3)

(5-2) 耐衝撃性： 40 mm角、厚さ1 mmの板をサンプルとし、落球試験機(東京精密社製)を用いて4 gの鋼球を高さ10 cmの位置から落下させてサンプルに衝撃を与える。鋼球を落下させる位置を5 cmずつ高くし、破壊するまで落球を繰り返す。落球衝撃強度=(サンプルが破壊したときの落球高さ)-5 cmとする。(表-3：実施例4～9、及び表-4：実施例10～14)

(6) 脱型性： 脱型する際に硬化物にクラックが入ったものを×とした。

(7) 導電膜の表面抵抗値： 三菱化学(株)製の四端子法抵抗測定器(ロレスターMP)を用いて表面抵抗値を測定した。

(8) ガスバリア測定： オキシトラン社製酸素モコン測定器にて23℃湿度80%の条件下で酸素透過率を測定した。なお、酸素透過率は $2\text{ cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hour} \cdot \text{atm}$ 以下のものが使用でき、好ましくは $1\text{ cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hour} \cdot \text{atm}$ 以下、より好ましくは $0.7\text{ cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hour} \cdot \text{atm}$ 以下、更に好ましくは $0.5\text{ cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hour} \cdot \text{atm}$ 以下、特に好ましくは $0.2\text{ cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hour} \cdot \text{atm}$ 以下である。酸素透過率が上記範囲より大きいと液晶パネルとして使用した時に、表示欠点が発生する恐れが大きくなる。

(9) UV照射試験前後色相(黄色度)YI値： 厚さ0.5 mmのサンプルを、距離40 cmで上下に設置された出力40 W/cmのメタルハライドランプ

の間にて、30分間紫外線を照射するUV照射試験前後の色相を、色差計（スガ試験機社製 SMカラーコンピューター SM-5）を用いて透過YIを測定した。（JIS K7103に準拠）

〔実施例1〕

（（メタ）アクリレートの製造）

攪拌機、温度計、冷却管及び水分離器を備え付けた1リットルの四ツ口フラスコに、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン150重量部、メタクリル酸160重量部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.25重量部、銅粉0.07重量部、p-トルエンスルホン酸2.7重量部、n-ヘプタン200重量部を仕込み、毎分4ccの空気を系内に流しながら、90～130℃で生成する水を抜き出しながら反応させた。反応は、高速液体クロマトグラフで追跡し、ビス（オキシメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレートと、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=モノメタクリレートの重量比が、94対6になったところで停止させた。

反応終了後、粗反応生成物溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液、次いで、水で中性になるまで洗浄し、その後、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.05重量部を加え、60℃で、5 Torrの減圧下30分間n-ヘプタンを留去し、240重量部の反応生成物を得た。高速液体クロマトグラフによる分析の結果、ビス（オキシメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレートと、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=モノメタクリレートの重量比は、94対6であった。

＜硬化体の製造＞

製造したビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート94部、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=モノメタクリレート6部のアクリレート組成物に、ペンタエリスリトールテトラキス（β-チオプロピオネート）6部、光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド（BASF社製「ルシ

リンTPO」) 0.05部、ベンゾフェノン0.05部を均一に攪拌混合した後、脱泡して組成物を得た。この組成物をスパーサーとして厚さ0.4mmのシリコン板を用いた光学研磨ガラスの型に注液し、ガラス面より距離40cmで上下にある出力80W/cmのメタルハライドランプの間にて、5分間紫外線を照射した。紫外線照射後脱型し、160℃で1時間加熱して0.4mm厚の硬化体を得た。硬化体の諸物性は表-2の通りであった。

〔実施例2〕

ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレートと、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=モノメタクリレートの重量比が、92対8になったところで反応を停止させた以外は、実施例1と同様に行い、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレートと、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=モノメタクリレートの重量比が、92対8の混合物を得た。

得られたビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート92部、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=モノメタクリレート8部のアクリレート組成物を用いる以外は、実施例1と同様に行い硬化体を得た。硬化体の諸物性は表-2の通りであった。

〔実施例3〕

ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレートと、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=モノメタクリレートの重量比が、96対4になったところで反応を停止させた以外は、実施例1と同様に行い、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレートと、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=モノメタクリレートの重量比が、96対4の混合物を得た。

得られたビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン＝ジメタクリレート 9 6 部、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ〔2．2．1．0^{2,6}〕デカン＝モノメタクリレート 4 部のアクリレート組成物を用いる以外は、実施例 1 と同様に行い硬化体を得た。硬化体の諸物性は表－2 の通りであった。

〔比較例 1〕

ビス（オキシメチル）トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン＝ジメタクリレートと、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン＝モノメタクリレートの重量比が、9 9．5 対 0．5 になったところで反応を停止させた以外は、実施例 1 と同様に行い、ビス（オキシメチル）トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン＝ジメタクリレートと、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン＝モノメタクリレートの重量比が、9 9．5 対 0．5 の混合物を得た。

得られたビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン＝ジメタクリレート 9 9．5 部、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン＝モノメタクリレート 0．5 部のアクリレート組成物を用いる以外は、実施例 1 と同様に行い硬化体を得た。硬化体の諸物性は表－2 の通りであった。

〔比較例 2〕

ビス（オキシメチル）トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン＝ジメタクリレートと、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン＝モノメタクリレートの重量比が、6 0 対 4 0 になったところで反応を停止させた以外は、実施例 1 と同様に行い、ビス（オキシメチル）トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン＝ジメタクリレートと、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン＝モノメタクリレートの重量比が、6 0 対 4 0 の混合物を得た。

得られたビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン＝

ジメタクリレート 60 部、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン＝モノメタクリレート 40 部のアクリレート組成物を用いる以外は、実施例 1 と同様に行い硬化体を得た。硬化体の諸物性は表－2 の通りであった。

〔比較例 3〕

実施例 1 で得られたビス（オキシメチル）トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン＝ジメタクリレートと、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン＝モノメタクリレートの重量比が、94 対 6 の混合物を用いて、ペンタエリスリトールテトラキス（ β -チオプロピオネート）を用いない以外は実施例 1 と同様に行い硬化体を得た。硬化体の諸物性は表－2 の通りであった。

〔参考実施例 1〕

（プラスチック積層体の製造）

実施例 1 で得られた 0.4 mm 厚の硬化物上に、スパッタ装置（徳田製作所；形式 CFS-4ES）にて SiO₂ を 200 Å 成膜した。得られたプラスチック積層体の酸素透過率は 0.5 cc/m²・24 h・atm であった。

（導電膜の成膜）

上記で得られたプラスチック積層体の SiO₂ 面上に、スパッタ装置（徳田製作所；形式 CFS-4ES）にて ITO を 1500 Å 成膜した。得られた導電性シートの表面抵抗値は 30 Ω/□ であった。

表-1 光硬化性組成物の成分

	ビス(メタ) アクリレート	モノ(メタ) アクリレート	メルカプタン 化合物
実施例1	(A) 94	(B) 6	(C) 6
実施例2	(A) 92	(B) 8	(C) 6
実施例3	(A) 96	(B) 4	(C) 6
比較例1	(A) 99.5	(B) 0.5	(C) 6
比較例2	(A) 60	(B) 40	(C) 6
比較例3	(A) 94	(B) 6	無し

(A) ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート

(B) ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=モノメタクリレート

(C) ペンタエリスリトールテトラキス(β-チオプロピオネート)

表-2 硬化体の諸特性

	光線透過率 (%)	複屈折 (nm)	耐熱性T _g (°C)	耐衝撃性 (cm)	曲げ弾性率 (MPa)	吸水率 (%)	脱型性
実施例1	92	0.4	190	100	4000	0.5	○
実施例2	92	0.4	190	110	4100	0.5	○
実施例3	92	0.4	190	90	3900	0.5	○
比較例1	92	1.0	190	60	3700	0.5	△
比較例2	92	0.4	130	100	3000	1.0	○
比較例3	91	5.0	250	40	3400	0.3	×

(硬化体の製造)

[実施例4]

ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート94重量部、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=モノメタクリレート6重量部からなるアクリレート組成物に、ペンタエリスリトールテトラキス(β-チオプロピオネート)6重量部、2-ヒドロキシ

ー4ーメトキシベンゾフェノン0.1重量部を混合した後、光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(BASF社製「ルシリンTPO」)0.1重量部、ベンゾフェノン0.1重量部を加え均一に攪拌混合した後、脱泡して光硬化性組成物を得た。

この光硬化性組成物を、スペーサーとして厚さ0.5mmのシリコン板を用いた光学研磨ガラスの型及びスペーサーとして厚さ1mmのシリコン板を用いた光学研磨ガラスの型にそれぞれ注液し、ガラス面より距離40cmで上下に設置された出力80W/cmのメタルハライドランプの間にて、5分間紫外線を照射した。紫外線照射後脱型し、160℃で1時間加熱して硬化体を得た。硬化体の諸物性は表-3の通りであった。

[実施例5]

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンの代わりに2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンを用いた他は、実施例4と同様に行い硬化体を得た。硬化体の諸物性は表-3の通りであった。

[実施例6]

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンの代わりに2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノンを用いた他は、実施例4と同様に行い硬化体を得た。硬化体の諸物性は表-3の通りであった。

[実施例7]

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンを用いない他は、実施例4と同様に行い硬化体を得た。硬化体の諸物性は表-3の通りであった。

[実施例8]

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンの代わりにエチル(β , β -ジフェニル)シアノアクリレートを用いた他は、実施例4と同様に行い硬化体を得

た。硬化体の諸物性は表－３の通りであった。

[実施例 9]

２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノンの代わりにフェニル－４－ビペリジニルカーボネートを用いた他は、実施例 4 と同様に行い硬化体を得た。硬化体の諸物性は表－３の通りであった。

(プラスチック積層体の製造)

[参考実施例 2]

(ガスバリア膜の成膜)

実施例 4 で得られた 0.4 mm 厚の硬化体上に、スパッタ装置（徳田製作所；形式 C F S－4 E S）にて SiO_x を 200 Å 成膜した。得られたガスバリア膜付きプラスチック積層体の酸素透過率は $0.5 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ 時} \cdot \text{atm}$ であった。

(導電膜の成膜)

上記で得られたガスバリア膜付きプラスチック積層体の SiO_x 面上に、スパッタ装置（徳田製作所；形式 C F S－4 E S）にて I T O を 1500 Å 製膜した。得られた導電性シートの表面抵抗値は $30 \Omega/\square$ であった。

表－３ 硬化体の諸物性

	光線透過率 (%)	複屈折 (nm)	耐熱性 T_g (°C)	耐衝撃性 (cm)	曲げ弾性率 (MPa)	吸水率 (%)	脱型性	UV照射試験時色相(YI値)	
								試験前	試験後
実施例4	91	0.6	190	75	4100	0.5	○	1.46	1.78
実施例5	91	0.6	190	65	3900	0.5	○	1.49	1.86
実施例6	92	0.5	190	65	3800	0.5	○	1.39	1.95
実施例7	91	0.6	190	70	4000	0.5	○	1.55	4.15
実施例8	92	0.7	190	65	3900	0.5	○	1.63	3.73
実施例9	91	5.5	190	70	4100	0.5	○	1.56	3.59

(硬化体の製造)

[実施例 10]

ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート 94 重量部、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=モノメタクリレート 6 重量部のアクリレート組成物に、ペンタエリスリトールテトラキス(β-チオプロピオネート) 6 部、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] 0.3 重量部を混合した後、光開始剤として 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(BASF社製「ルシリンTPO」) 0.1 重量部、ベンゾフェノン 0.1 重量部を加え均一に攪拌混合した後、脱泡して光硬化性組成物を得た。

この組成物を、スペーサーとして厚さ 0.5 mm のシリコン板を用いた光学研磨ガラスの型及びスペーサーとして厚さ 1 mm のシリコン板を用いた光学研磨ガラスの型にそれぞれ注液し、ガラス面より距離 40 cm で上下に設置された出力 80 W/cm のメタルハライドランプの間にて、5 分間紫外線を照射した。紫外線照射後脱型し、160 °C で 1 時間加熱して硬化体を得た。硬化体の諸物性は表-4 の通りであった。

[実施例 11]

テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]の代わりに 1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を用いた他は、実施例 10 と同様に行い硬化体を得た。硬化体の諸物性は表-4 の通りであった。

[実施例 12]

テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]の代わりに 2, 2-チオジエチレンビス[3-(3, 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を用いた他

は、実施例 10 と同様に行い硬化体を得た。硬化体の諸物性は表-4 の通りであった。

[実施例 13]

テトラキス [メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] の代わりに 2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノールを用いた他は、実施例 10 と同様に行い硬化体を得た。硬化体の諸物性は表-4 の通りであった。

[実施例 14]

テトラキス [メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] の代わりに 2, 2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)を用いた他は、実施例 10 と同様に行い硬化体を得た。硬化体の諸物性は表-4 の通りであった。

(プラスチック積層体の製造)

[参考実施例 3]

(ガスバリア膜の成膜)

実施例 10 で得られた 0.4 mm 厚の硬化体上に、スパッタ装置 (徳田製作所; 形式 CFS-4ES) にて SiO_x を 200 Å 成膜した。得られたガスバリア膜付きプラスチック積層体の酸素透過率は $0.5 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ 時} \cdot \text{atm}$ であった。

(導電膜の成膜)

上記で得られたガスバリア膜付きプラスチック積層体の SiO_x 面上に、スパッタ装置 (徳田製作所; 形式 CFS-4ES) にて ITO を 1500 Å 成膜した。得られた導電性シートの表面抵抗値は $30 \Omega/\square$ であった。

表－4 硬化体の諸物性

	光線 透過率 (%)	複屈折 (nm)	耐熱性T _g (°C)	耐衝撃 性 (cm)	曲げ弾性 率 (MPa)	吸水率 (%)	脱型性	加熱時色相 YI値	
								試験前	試験後
実施例10	92	0.6	190	70	4000	0.5	○	0.76	1.74
実施例11	91	0.5	190	70	3900	0.5	○	0.89	1.96
実施例12	92	0.5	190	65	4000	0.5	○	0.95	1.99
実施例13	92	0.6	190	70	4000	0.5	○	1.32	3.03
実施例14	91	5.5	190	65	4100	0.5	○	1.29	2.95

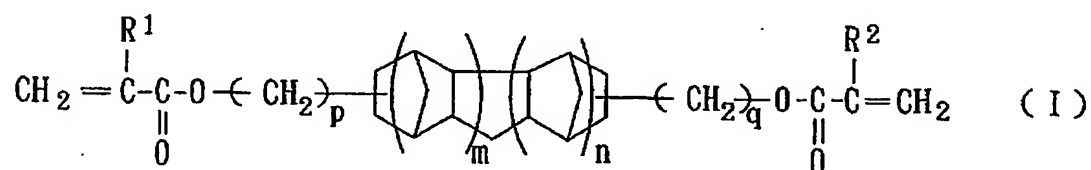
産業上の利用可能性

本発明によれば、光硬化させれば、低複屈折性、耐熱性等の本来の特性を維持しつつ、機械的強度が改良された硬化生成物が得られる光硬化性組成物、それを用いた硬化体及びその製造方法が提供される。

請 求 の 範 囲

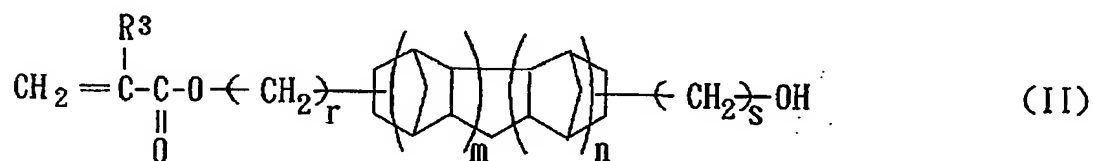
1. 下記成分A、B及びCを含有してなる光硬化性組成物（但し、各成分の割合は、成分Aと成分Bとの合計を100重量部として表す）。

成分A：一般式（I）で表される含脂環骨格ビス（メタ）アクリレート：70～99重量部



（式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、 m は1又は2を示し、 n は0又は1を示し、 p 及び q は、それぞれ独立して、0、1又は2を示す）

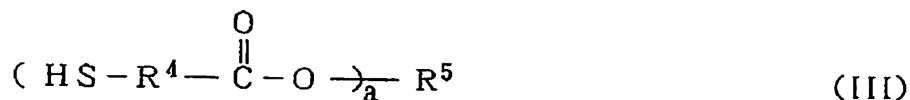
成分B：一般式（II）で表される含脂環骨格モノ（メタ）アクリレート：1～30重量部



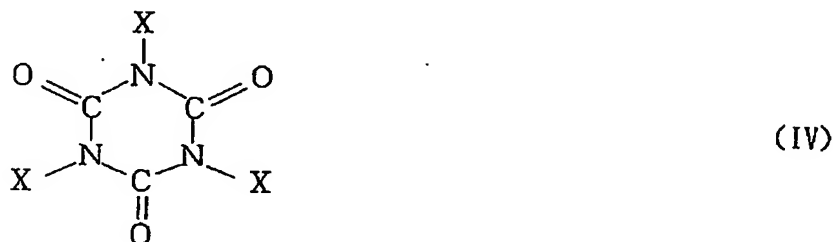
（式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 m は1又は2を示し、 n は0又は1を示し、 r 及び s は、それぞれ独立して、0、1又は2を示す）

成分C：少なくとも二官能性のメルカプト化合物：1～10重量部

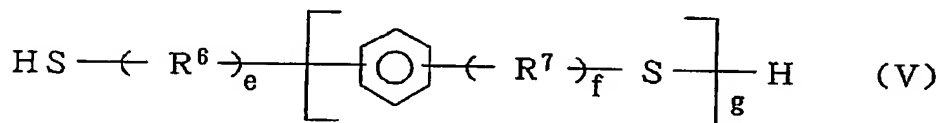
2. 少なくとも二官能性のメルカプト化合物が一般式(III)、(IV)及び(V)でそれぞれ表される化合物から選ばれる少なくとも一種のメルカプト化合物である請求の範囲第1項に記載の光硬化性組成物。



(式中、 R^4 はメチレン基又はエチレン基を示し、 R^5 はエーテル酸素を含んでもよい炭素数2～15の炭化水素残基を示し、 a は2～6の整数を示す)



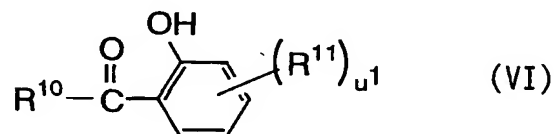
(式中、 X は $\text{HS}-(\text{CH}_2)_b-\text{CO}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d-(\text{CH}_2)_c-$ を示す。但し、 b 及び c は、それぞれ独立して、1～8の整数を示し、 d は0、1又は2を示す)



(式中、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、アルキレン基を示し、 e 及び f は、それぞれ独立して、0又は1を示し、 g は1又は2を示す)

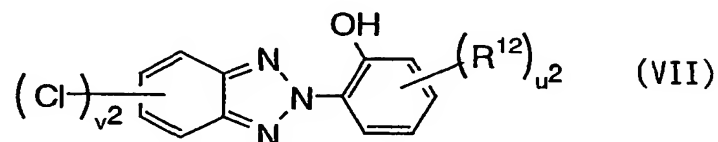
3. 光硬化性組成物がさらに下記成分Dを含有する請求の範囲第1項又は第2項に記載の光硬化性組成物。

成分D：一般式(VI)又は一般式(VII)で表わされるフェノール化合物



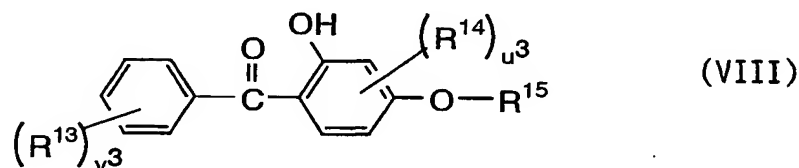
(式中、 R^{10} はOH基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコ

キシ基で置換されていてもよいフェニル（オキシ）基を示し、 R^{11} はOH基、炭素数1～4のアルコキシ基、 SO_3H 基及び SO_3Na 基からなる群から選ばれる基を示し、 R^{11} が複数ある場合、複数の R^{11} は互いに同一でも異なる基であってもよく、 u^1 は0～2の整数を示す。）



（式中、 R^{12} は炭素数1～12のアルキル基及び炭素数1～8のアルコキシ基からなる群から選ばれる基を示し、 R^{12} が複数ある場合、複数の R^{12} は互いに同一でも異なる基であってもよく、 u^2 は0～2の整数、 v^2 は0又は1の数を示す。）

4. 成分Dフェノール化合物が一般式(VIII)で表わされるフェノール化合物である請求の範囲第3項に記載の光硬化性組成物。



（式中、 R^{13} はOH基又は炭素数1～4のアルコキシ基からなる群から選ばれる基を示し、 R^{13} が複数ある場合、複数の R^{13} は互いに同一でも異なる基であってもよく、 R^{14} は SO_3H 基又は SO_3Na 基を示し、 R^{15} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はベンジル基を示し、 u^3 は0又は1の数を示し、 v^3 は0～2の整数を示す。）

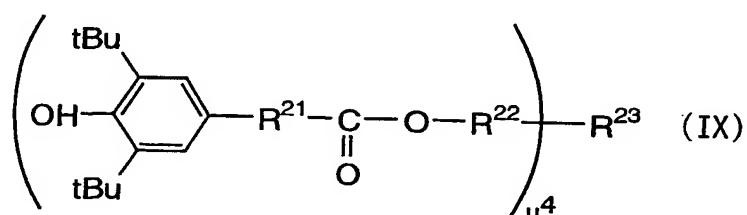
5. 成分Dフェノール化合物を成分Aと成分Bの合計100重量部に対して、0.02～0.1重量部含有する請求の範囲第3項又は第4項に記載の光硬化性組成物。

6. 光硬化性組成物がさらに下記成分 E を含有する請求の範囲第 1 項ないし第 5 項のいずれかに記載の光硬化性組成物。

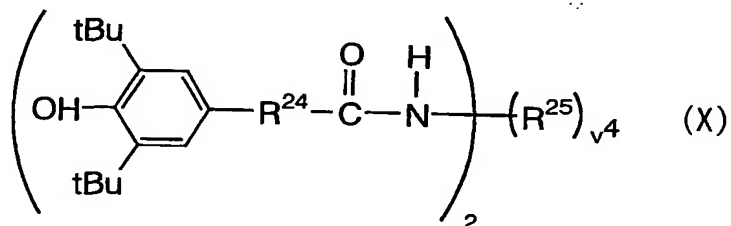
成分 E : 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を有する化合物

7. 成分 E 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を有する化合物が、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を 2 以上有する化合物である請求の範囲第 6 項に記載の光硬化性組成物。

8. 成分 E 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を有する化合物が一般式 (IX) または (X) で表わされる化合物である請求の範囲第 7 項に記載の光硬化性組成物。



(式中、 R^{21} 、 R^{22} は、それぞれアルキレン基を示し、 R^{23} は炭素数 1 又は 2 のアルキル基又は硫黄原子を示し、 u^4 は 2 以上の整数を示し (但し、 R^{23} が硫黄原子の場合、 u^4 は 2 を示す)、t B u は tert-ブチル基を示す。)



(式中、 R^{24} 、 R^{25} は、それぞれアルキレン基を示し、 v^4 は 0 又は 1 を示し、t B u は tert-ブチル基を示す。)

9. 成分E 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基を有する化合物を成分Aと成分Bの合計100重量部に対して、0.05～1重量部含有する請求の範囲第6項ないし第8項のいずれかに記載の光硬化性組成物。

10. 請求の範囲第1項ないし第9項のいずれかに記載の光硬化性組成物をラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得られる硬化体。

11. 硬化体が低複屈折光学部材である請求の範囲第10項に記載の硬化体。

12. 請求の範囲第11項に記載の低複屈折光学部材からなる液晶表示装置。

13. 請求の範囲第1項ないし第9項のいずれかに記載の光硬化性組成物をラジカル重合開始剤の存在下に共重合させる硬化体の製造方法。

図 1

(A)
(B)

図 2

(B)
(A)
(B)

図 3

(A)
(B)
(C)

図 4

(C)
(A)
(B)

図 5

(C)
(A)
(B)
(C)

図 6

(B)
(A)
(B)
(C)

図 7

(C)
(B)
(A)
(B)
(C)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F220/20, G03F7/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F220/20, G03F7/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE, WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO, 00/15591, A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 23 March, 2000 (23.03.00), Claims; page 17, line 8 to page 19, line 6; working example 1, 3 (Family: none)	1-13
Y	JP, 11-223702, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 17 August, 1999 (17.08.99), Claims; Par. No. [0033] (Family: none)	1-13
Y	JP, 9-152510, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 10 June, 1997 (10.06.97), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	1-13
Y	JP, 6-1869, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 11 January, 1994 (11.01.94), Claims; Par. Nos. [0005] to [0008], [0037] to [0045] (Family: none)	3-13
Y	JP, 9-286809, A (Nippon Paint Co., Ltd.), 04 November, 1997 (04.11.97), Claims; Par. Nos. [0028] to [0034] (Family: none)	3-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
30 May, 2001 (30.05.01)Date of mailing of the international search report
12 June, 2001 (12.06.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02490

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-311125, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 26 November, 1996 (26.11.96), Claims; Par. No. [0075] (Family: none)	3-13
Y	JP, 10-231340, A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98), Claims; Par. Nos. [0056] to [0059] & EP, 849296, A2 & US, 6075065, A	3-13

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C08F220/20, G03F7/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C08F220/20, G03F7/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO, 00/15591, A1 (日産化学工業株式会社), 23. 3月. 2000 (23. 03. 00), 請求の範囲, 第17頁第8行~第19頁第6行、実施例1及び3 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, 11-223702, A (三菱化学株式会社), 17. 8月. 1999 (17. 08. 99), 特許請求の範囲, 【0033】 (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 05. 01

国際調査報告の発送日

1 2.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 政立

4 J

8619

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 9-152510, A (三菱化学株式会社), 10. 6月. 1997 (10. 06. 97), 特許請求の範囲, 【0018】 (ファミリーなし)	1-13
Y	J P, 6-1869, A (出光石油化学株式会社), 11. 1月. 1994 (11. 01. 94), 特許請求の範囲, 【0005】～ 【0008】, 【0037】～【0045】 (ファミリーなし)	3-13
Y	J P, 9-286809, A (日本ペイント株式会社), 4. 11 月. 1997 (04. 11. 97), 特許請求の範囲, 【002 8】～【0034】 (ファミリーなし)	3-13
Y	J P, 8-311125, A (大日本インキ化学工業株式会社), 26. 11月. 1996 (26. 11. 96), 特許請求の範囲, 【0075】 (ファミリーなし)	3-13
Y	J P, 10-231340, A (武田薬品工業株式会社), 2. 9 月. 1998 (02. 09. 98), 特許請求の範囲, 【005 6】～【0059】 & EP, 849296, A2 & US, 6075 065, A	3-13